

基于均匀设计制备铁尾矿高强结构材料

吴辉,倪文,汤畅,陈杏婕,仇夏杰

北京科技大学土木与环境工程学院;金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室,北京 100083

摘要 铁尾矿高强结构材料中,胶凝材料通常采用梯级粉磨的方式进行制备。为了优化梯级粉磨方案,通过均匀设计方法研究了梯级粉磨中各阶段粉磨效果对材料力学性能的影响。利用SPSS软件中逐步回归分析方法建立了以强度为目标函数的回归方程,用Matlab软件中的优化技术求出了铁尾矿制备高强结构材料的优化粉磨方案。结果表明:将梯级粉磨各阶段粉磨时间确定为21、67和57 min,比表面积分别达到285、485和550 m²/kg,制备出的高强结构材料测得抗压强度可达75.28 MPa。优化梯级粉磨方案的过程说明胶凝材料的制备过程中“微磨球效应”发挥了积极的作用。

关键词 铁尾矿;高强结构材料;均匀试验;逐步回归法

中图分类号 TU528

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.11.005

Preparation of High Strength Structural Materials Using Iron Ore Tailings Based on Uniform Design

WU Hui, NI Wen, TANG Chang, CHEN Xingjie, QIU Xiajie

Key Laboratory of the Ministry of Education of China for High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines; School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract High strength cementitious materials are usually prepared using iron ore tailings by step-milling method. For optimal step-milling, this paper studies its effect on mechanical properties of the high strength structural materials based on uniform design. Stepwise regression analysis in SPSS software was used to establish the regression equation, which takes the strength of concrete as the objective function, and the optimum milled program for preparation of the high strength structural materials was obtained by the optimization technology in the Matlab software. The result of the experiment shows that the high strength structural material was successfully prepared when the milling time of each stage in the step-milling was set to be 21, 67 and 57 min and the specific surface areas were 285, 485 and 550 m²/kg. Its compressive strength reached 75.28 MPa. The optimization of the step-milling method shows that the micro-ball effects play an important role in preparation of the cementitious materials.

Keywords iron ore tailings; high strength structural material; uniform design; stepwise regression

随着钢铁工业的迅速发展,铁尾矿在工业固体废弃物中所占的比例也越来越大^[1,2]。近年来,利用铁尾矿制备高强结构材料已经成为铁尾矿大宗高附加值利用的一个重要研究方向^[3,4]。铁尾矿制备的高强结构材料中铁尾矿用量最高可占材料总质量的70%^[5],其中将粒级小于0.08 mm的铁尾矿经

机械力活化后作为胶凝材料,将粒级为大于0.08 mm的铁尾矿作为骨料,提高了铁尾矿的综合利用率和利用价值。

有研究表明^[6],在粉磨能耗相等的条件下,利用梯级粉磨这种粉磨方式制备的铁尾矿基胶凝材料,其颗粒群分布、强度、水化进程及孔结构均优于混合粉磨和单独粉磨。在梯级

收稿日期:2014-03-03;修回日期:2014-03-13

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA062405)

作者简介:吴辉,博士研究生,研究方向为固体废弃物资源化利用,电子信箱:wuhui0304@163.com;倪文(通信作者),教授,研究方向为矿物材料应用,电子信箱:niwen@ces.ustb.edu.cn

引用格式:吴辉,倪文,汤畅,等.基于均匀设计制备铁尾矿高强结构材料[J].科技导报,2014,32(11):38-42.

粉磨过程中,需要通过控制粉磨时间来控制各阶段物料的比表面积。由于各阶段物料粉磨相互作用,在相同因素和水平下,若采用单因素或者正交试验,将大量增加试验次数及工程量。均匀设计选取的试验点“均匀分散”,既减少试验次数,又可以通过回归分析,充分考虑因素间的交互作用^[7]。所以本文利用均匀设计试验和逐步回归分析,建立了梯级粉磨中各阶段的粉磨时间与28 d强度之间的回归方程,得出优化后的梯级粉磨方案。优化后的粉磨方案能使物料在粉磨过程中充分发挥“微球磨效应”,从而提高了高强结构材料的力学性能。

1 试验原料和方法

1.1 试验原料

1) 铁尾矿:取自鞍钢齐大山尾矿库铁尾矿,其化学成分如表1所示,XRD分析结果见图1,筛分结果见表2。由表1可知,铁尾矿主要化学成分为 SiO_2 ,属于高硅型铁尾矿。由图1可知,其矿物成分主要为石英、未选出的赤铁矿以及少量绿泥石、角闪石和正长石等。由表2可知,-0.074 mm粒级的铁尾矿共占74.6%,-0.045 mm粒级的铁尾矿高达48.1%。由于齐大山铁尾矿粒度很细,长期以来都存在难以综合利用的难题。

表1 主要原料的化学成分

Table 1 Chemical composition of raw materials

材料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	MnO	SO_3	烧失量
铁尾矿	72.12	3.04	12.62	3.44	1.13	2.96	0.17	0.16	3.06
矿渣	32.70	15.40	0.40	—	8.97	38.79	0.02	1.93	0.76
水泥熟料	22.50	4.86	3.43	0.02	0.83	66.30	—	0.31	0.96
脱硫石膏	3.16	1.35	0.47	0.09	7.49	33.38	—	45.70	8.28

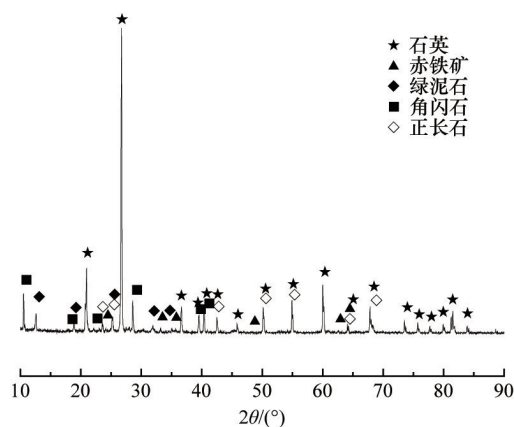


图1 铁尾矿的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of iron ore tailings

表2 铁尾矿筛分结果

Table 2 Screening analysis of iron ore tailings

粒级/mm	粒级产率/%	负累积产率/%
+0.315	0.2	100.0
-0.315+0.16	5.0	99.8
-0.16+0.074	20.2	94.8
-0.074+0.045	26.5	74.6
-0.045	48.1	48.1
合计	100.0	—

2) 矿渣:首钢有限公司提供的高炉水淬矿渣,比重为 2.92 g/cm^3 ,化学成分见表1。

3) 水泥熟料:唐山市冀东水泥厂生产的普通硅酸盐水泥熟料,化学成分见表1。

4) 石膏:北京石景山热电厂的脱硫石膏,化学成分见表1。

5) 减水剂:北京慕湖外加剂公司生产的萘系UNF-5减水剂。

1.2 试验方法

物料粉磨采用水泥实验室常用的型号为SM ϕ 500 \times 500试验磨,磨球为磨机出厂原配钢磨球,采用标准级配和装球量,所有粉磨过程保持5 kg装料量。将齐大山铁尾矿、矿渣、熟料、脱硫石膏按20:13:13:4的质量比进行梯级粉磨^[8]。首先将铁尾矿进行预粉磨,然后将磨细铁尾矿与原始粒级的矿渣(0.1~5 mm)按质量比20:13混合后进行第一次梯级粉磨。在第一次梯级粉磨物料中加入经过初步破碎的熟料(0.1~10 mm)和烘干后的脱硫石膏(0.08 mm方孔筛余为16%),按照质量比33:13:4进行第二次梯级粉磨。经过第二次梯级粉磨后的物料为制备铁尾矿高强结构材料的胶凝材料。

将经过梯级粉磨后的胶凝材料和作为骨料的原始粒级铁尾矿按质量比1:1进行混合,按水胶比为0.25进行试验,并加入胶凝材料总质量2%的减水剂。待浆料充分搅拌后,在40 mm \times 40 mm \times 160 mm的模具中进行浇注,振动成型。成型后在温度为(20 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$,湿度不低于90%的标准养护箱中养护24 h后拆模,然后继续放入标准养护箱养护至规定龄期,测试试块的强度。

1.3 均匀设计试验

均匀设计这种方法虽然不具有正交设计的简单与直观分析性,但具有可控及优化的分析性^[9]。由于试验次数的减少,在分析试验结果时,不再采用方差直接分析,而采用回归模型进行研究^[10]。该方法具有试验点分布均匀,代表性强,试验次数少等优点。在梯级粉磨工艺中,需要通过控制粉磨时间来调节各阶段的粉磨细度^[4],而各阶段的粉磨时间对材料的强度影响是相互作用的,需要通过大量的试验,才能找出各阶段的最佳粉磨时间。采用均匀设计的试验方法可以减少试验次数,降低试验成本。

本试验选择了预磨时间(T_0)、第一段梯级粉磨时间(T_1)和第二段梯级粉磨时间(T_2)3个因素,结合文献[11]、[12]及前期试验结果确定了6个水平,即 T_0 的取值范围为20~60 min, T_1 的取值范围为30~70 min, T_2 取值范围为30~60 min。按均匀设计表U6*(64)及使用表安排试验,其均匀度偏差值 D 为0.2656^[13],该表的均匀度很好。具体试验方案见表3。

表3 均匀设计试验方案

Table 3 Plans of uniform design testing

编号	T_0 /min	T_1 /min	T_2 /min
1	20	38	42
2	28	54	60
3	36	70	36
4	44	30	54
5	52	46	30
6	60	62	48

2 结果与分析

按照表3的试验方案进行的不同梯级粉磨时间的胶凝材料制备成尾矿胶砂试块,按照《GB/T 17671—1999 水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》,测试试块养护至3、7和28 d时的抗折及抗压强度,试验结果见表4。

表4 均匀设计的试验结果

Table 4 Results of uniform design testing

编号	抗折强度/MPa			抗压强度/MPa		
	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d	28 d
1	7.14	9.32	11.96	32.68	49.77	66.73
2	8.40	10.62	12.38	39.19	61.48	71.35
3	7.06	9.44	12.16	34.79	55.61	71.09
4	7.81	9.66	11.60	34.00	49.33	63.28
5	6.46	9.01	11.12	27.65	43.16	58.58
6	7.67	9.55	10.88	35.78	48.57	62.69

采用均匀设计法安排试验,试验点在高维空间中均匀分布,它虽然没有正交设计的简单与直观分析,但具有可控及优化的分析性,需要借助计算机软件建立模型。本试验是借助SPSS软件中的多元逐步回归方法进行回归分析,该方法吸收了前进法和后退法的优点,弥补了它们的缺点,减少计算,并且保证得到相对检验水平的最优方程^[14]。对表4中的试验数据进行回归分析,其数学模型如下:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^m b_i x_i + \sum_{i=1}^l b_{ik} x_k x_i + \sum_{i=1}^m b_{ii} x_i^2 \quad (1)$$

试块28 d的抗压强度 y_1 与抗折强度 y_2 的二次多项式回归方程为

$$y_1 = 62.363 - 0.00533x_1^2 + 0.002068x_2^2 + 0.000235x_2x_3 + 0.003778x_1x_3 \quad (2)$$

$$y_2 = 10.7485 + 0.0682415x_1 - 0.0013x_1^2 + 0.0000224x_2^2 + 0.000208x_2x_3 \quad (3)$$

式中, x_1 为预磨时间,min; x_2 为第1段梯级粉磨时间,min; x_3 为第2段梯级粉磨时间,min。

抗压强度 y_1 和抗折强度 y_2 的复相关系数 R^2 分别为0.99972和0.99981。回归方程的复相关系数较高,可见各方程的拟合度很好。均匀设计的实测值和回归方程预测值比较见表5。

表5 实测值与回归方程预测值比较

Table 5 Comparison of the measured values and predicted values by the regression equation

编号	抗压强度/MPa			抗折强度/MPa		
	实测	预测	误差	实测	预测	误差
1	66.73	66.77	-0.04	11.96	11.96	0
2	71.35	71.32	0.03	12.38	12.38	0
3	71.09	71.08	0.01	12.16	12.15	0.01
4	63.28	63.26	0.02	11.60	11.59	0.01
5	58.58	58.54	0.04	11.12	11.12	0
6	62.69	62.70	-0.01	10.88	10.87	0.01

从表5中可以看出,实测值与预测值之间误差非常小,说明通过逐步回归建立的二次方程是比较理想的。从回归方程中可以看到,各变量之间的影响存在强烈的相互作用,不易分析判断出主要影响因素。所以要确定各因素的最佳值比较困难。

利用 Matlab 优化工具箱中的 constr 函数,求解出分别以抗压强度 y_1 和抗折强度 y_2 为目标函数的回归方程的最优各阶段粉磨时间。将获得的回归方程式(2)和式(3)进行最大化变换,变换后的目标函数为

$$F = \max(y) \quad (4)$$

约束条件: $20 \leq x_1 \leq 60$; $30 \leq x_2 \leq 70$; $30 \leq x_3 \leq 60$ 。

表6为强度优化值及实测结果。一般工程中以抗压强度为主要衡量指标,所以将梯级粉磨中各阶段粉磨时间确定为预粉磨 21 min,第1段梯级粉磨 67 min,第2段梯级粉磨 57 min,测得各阶段比表面积分别为 285、485 和 550 m^2/kg 。根据优化后的梯级粉磨方案,试块实测抗压强度为 75.28 MPa。优化结果说明,试块的抗压强度达到最大值,需要在粉磨方案中减少铁尾矿单独粉磨时间,延长后两阶段梯级粉磨时间。

表6 强度优化值及实测结果

Table 6 The optimum strength and measured results

项目	x_1/min	x_2/min	x_3/min	最优值/MPa	实测值/MPa	误差/MPa
抗压强度	21	67	57	74.70	75.28	0.58
抗折强度	26	65	58	12.52	12.40	-0.12

3 讨论

梯级粉磨各阶段的粉磨时间与试块强度间的关系十分复杂且相互关联。如表6所示,当粉磨方案中粉磨总时间达到 145 min 时,结构材料可得到最佳抗压强度 75.82 MPa。但并不是梯级粉磨中的总时间越长越好,按表3中第6组的粉磨方案,当粉磨总时长达到 170 min 时,试块的抗压强度甚至不及第1组粉磨总时长为 100 min 的高(表4)。这说明粉磨总时间过短,各组分的活性得不到有效激发,不能充分发挥活性粉末效应;反之,如果粉磨总时间过长,则会引起其他负面效应,例如铁尾矿颗粒发生团聚,使粉磨时间与强度不成正比。通过均匀设计优化梯级粉磨各阶段的粉磨时间,使各组分在最佳时间内达到最优级配。经计算,经过优化后的梯级粉磨方案,可降低能耗 11%,对指导生产有实际意义。

优化梯级粉磨方案的过程说明胶凝材料的制备过程中“微磨球效应”发挥了有利作用。由表6可知,在制备高强结构材料的过程中,铁尾矿先经过预磨 21 min 后与原始粒级的矿渣(0.1~5 mm)混磨 67 min,混合料与水泥熟料(0.1~15 mm)和石膏再次混磨 57 min。这时在磨机中磨球的推动下,这些原始粒级的矿渣和水泥熟料会起到微磨球的作用,经过预粉磨的铁尾矿很容易在这些微磨球的作用下被磨得更细。此外,表面电性差异很大和粒级差异很大的小颗粒和微颗粒之间的混磨,可在一定程度上避免由于表面静电引力所引起的团聚,因此使在原来情况下使用传统研磨方法很难实现的铁尾矿细度在这种情况下以较低的能耗就得以实现。在这种“微磨球效应”的作用下,本来已经很细的铁尾矿中会出现大量的亚微米和纳米颗粒,这种超细活性微粒会对铁尾矿高强结构材料的强度和性能有非常积极的作用。

物料梯级粉磨的过程中,在微磨球效应的作用下,产生

大量微米、亚微米和纳米级超细尾矿颗粒。这些超细尾矿颗粒可填充于熟料及矿渣微粉间隙和絮凝结构中,占据了充水空间,并在减水剂的帮助下,原来絮凝结构中的水被释放出来,使浆体稀化。由于铁尾矿中 SiO_2 含量很高,磨得越细,颗粒越趋于呈光滑球状,起到滚珠轴承的作用,可大大改善材料的流动性,因此达到相同工作度要求时,降低用水量^[11]。减水剂的疏水基团定向吸附于固体颗粒质点表面,亲水基团则指向水溶液,形成了单分子层或多分子层吸附膜。由于减水剂分子的定向吸附,使固体颗粒质点表面上带有同性电荷,彼此间产生斥力,在这种电性斥力的作用下,在加水初期使物料所形成的絮凝状结构分散解体,释放出其中的水,使浆体的流动性增加。这样,在流动性一定的条件下,可使总的拌和水量减少,从而达到减水的目的。由于用水量的减少,硬化结构材料干燥后,其毛细孔的总量大大减少,因而可以使结构材料的强度显著提高^[15]。

所以铁尾矿预粉磨阶段的时间相对较短,梯级粉磨两阶段的时间相对较长,可使物料在粉磨过程中充分发挥微磨球效应,减少粉磨总时间,降低能耗。使用逐步回归法分析建立了梯级粉磨各阶段粉磨时间与试块强度的数学回归模型,可以客观反映相关因素之间错综复杂的交互作用,在减少大量试验量的同时较简洁地选取最优值,且精度很高。

本试验所制备的高强结构材料不使用传统混凝土中的砂子和石子,而是采用原始粒级的鞍钢齐大山尾矿作为细骨料,其粒度远小于正常混凝土细骨料的粒度,铁尾矿掺量达 70%,固体废弃物使用率达到 87%。此外,大量亚微米—纳米粒级的填充效应和“活性粉末效应”使得本试验所制备的尾矿结构材料的抗折强度可达 12.40 MPa。这种高抗折强度的结构材料将在众多领域发挥其独特优势。

4 结论

作为一种数学工具,均匀设计的应用可以为铁尾矿高强结构材料的梯级粉磨制度提供理论依据。采用均匀设计的方法可以减少试验次数,降低试验成本。用逐步回归法建立了结构材料的强度和梯级粉磨各阶段时间的数学回归模型,不仅客观地反映了各因素之间的相互作用,并且精度很高。经优化得出结构材料的强度和梯级粉磨中各阶段时间的最优化配合比,将梯级粉磨各阶段时间确定为预粉磨 21 min,第 1 段梯级粉磨 67 min,第 2 段梯级粉磨 57 min,比表面积分别达到 285、485 和 550 m²/kg。利用铁尾矿制备的高强结构材料试件中,抗压强度可达 75.28 MPa,铁尾矿掺量达 70%,固体废弃物使用率达到 87%,不仅提高了工业固废的利用率,也适合制备对强度要求较高的各类混凝土预制件。

参考文献(References)

- [1] Wang X L, Ren R C, Liu Y. Application of DTA in preparation of glass-ceramic made by iron tailings[J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2009, 1(1): 750-753.
- [2] Zhang S, Xue X, Liu X. Current situation and comprehensive utilization of iron ore tailing resources[J]. Journal of Mining Science, 2006, 42(4): 403-408.
- [3] 崔孝炜,倪文,吴辉.不同养护条件对铁尾矿混凝土性能的影响[J].金属矿山, 2013(1): 161-163.
Cui Xiaowei, Ni Wen, Wu Hui. Influence of different curing conditions on the property of concrete with ore tailings[J]. Metal Mine, 2013(1): 161-163.
- [4] 李北星,陈梦义,王威,等.养护制度对富硅铁尾矿粉的活性及其浆体结构的影响[J].武汉理工大学学报, 2013, 35(8): 1-5.
Li Beixing, Chen Mengyi, Wang Wei, et al. Influence of curing system on the activity of silica-rich iron tailings and the pore structure of iron tailings-cement[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2013, 35(8): 1-5.
- [5] 郑永超,倪文,徐丽,等.铁尾矿的机械力化学活化及制备高强结构材料[J].北京科技大学学报, 2010, 32(4): 504-508.
Zheng Yongchao, Ni Wen, Xu Li, et al. Mechanochemical activation of iron ore tailings and preparation of high-strength construction materials [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2010, 32 (4): 504-508.
- [6] 李北星,陈梦义,王威,等.粉磨方式对铁尾矿-矿渣基胶凝材料的性能影响[J].硅酸盐通报, 2013, 32(8): 1463-1467.
Li Beixing, Chen Mengyi, Wang Wei, et al. Effect of grinding method on performance of iron tailings-slag based cementitious material[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(8): 1463-1467.
- [7] 姚谦峰,余晓峰,张荫.基于均匀试验和逐步回归法的再生混凝土强度研究[J].混凝土, 2009(5): 29-30.
Yao Qianfeng, Yu Xiaofeng, Zhang Yin. Strength of recycled concrete based on the uniform test and stepwise method[J]. Concrete, 2009(5): 29-30.
- [8] 吴辉,倪文,伏程红,等.机械粉磨对铁尾矿制备高强结构材料的影响[J].矿物学报, 2010(S1): 72-73.
Wu Hui, Ni Wen, Fu Chenghong, et al. Influence of mechanical grind on the high-strength construction materials[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010(S1): 72-73.
- [9] Fang K T, Lin D K J, Winker P, et al. Uniform design: theory and application[J]. Technometrics, 2000, 42(3): 237-248.
- [10] 陈魁.试验设计与分析[M].北京:清华大学出版社, 2005.
Chen Kui. Design and analysis of experiments[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005.
- [11] 黄晓燕,倪文,祝丽萍,等.齐大山铁尾矿粉磨特性[J].北京科技大学学报, 2010, 32(10): 1253-1257.
Huang Xiaoyan, Ni Wen, Zhu Liping, et al. Grinding characteristic of Qidashan iron tailings[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2010, 32(10): 1253-1257.
- [12] 李德忠,倪文,郑永超,等.大掺量铁尾矿高强混凝土材料的制备[J].金属矿山, 2010(2): 167-170.
Li Dezhong, Ni Wen, Zheng Yongchao, et al. Experimental research on high-strength concrete preparation with large content of iron tailings [J]. Metal Mine, 2010(2): 167-170.
- [13] 方开泰.均匀设计与均匀设计表[M].北京:科学出版社, 1994.
Fang Kaitai. Uniform design and uniform design table[M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [14] 周梅,纪成君,肖建华.大掺量粉煤灰免振捣混凝土的均匀试验研究 [J].煤炭学报, 2005, 30(4): 418-422.
Zhou Mei, Ji Chengjun, Xiao Jianhua. The uniform design experimental research of a large amount of fly ash self-compaction concrete[J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30(4): 418-422.
- [15] 徐丽,吴辉,郭珍妮,等.利用微磨球效应制备超高铁尾矿混凝土 [J].金属矿山, 2010(12): 162-166.
Xu Li, Wu Hui, Guo Zhenni, et al. Preparation for ultra-high strength concrete with tailings by using micro-ball effects[J]. Metal Mine, 2010 (12): 162-166.

(编辑 田恬)



《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约 2000 字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn。